

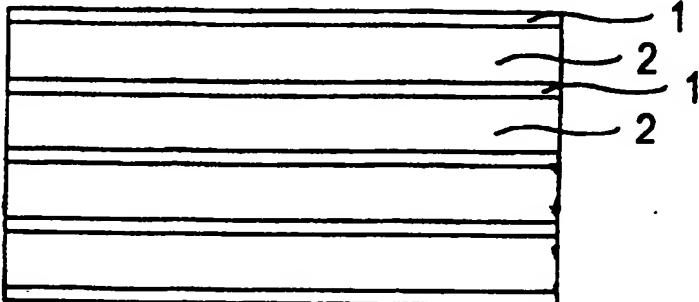
**PCT**

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01L 41/24, 41/083, C04B 35/472</b>	<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/40537</b>
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>30. Oktober 1997 (30.10.97)</b>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/DE97/00463</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>10. März 1997 (10.03.97)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 15 695.5      19. April 1996 (19.04.96)      DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): <b>SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]</b>; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US)</b>: CRAMER, Dieter [DE/DE]; Valleyerweg 10, D-83607 Holzkirchen (DE). HELLEBRAND, Hans [DE/DE]; Triester Strasse 13/0, D-81669 München (DE). LUBITZ, Karl [DE/DE]; Röntgenstrasse 20, D-85521 Ottobrunn (DE).</p>		(81) Bestimmungsstaaten: <b>CA, CN, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b>
<p><b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>		
<p>(54) Title: MONOLITHIC MULTILAYER PIEZOELECTRIC ACTUATOR AND ITS PROCESS OF PRODUCTION</p> <p>(54) Bezeichnung: MONOLITHISCHER VIELSCHICHT-PIEZOAKTOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A monolithic piezoelectric actuator is made of stoichiometric PZT ceramics (2) with low A-site doping and silver- and palladium-containing electrode layers (1). The piezoelectric actuator has improved mechanical resistance and good piezoelectric properties. The disclosed production process leads to optimum grain sizes and optimum piezoelectric properties, independently from B-site doping, and makes it possible to produce multilayer piezoelectric actuators which can be used at high temperatures of up to 150 °C.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Es wird ein monolithischer Piezoaktor aus einer stöchiometrischen PZT-Keramik (2) mit niedriger A-Platz-Dotierung, Silber- und Palladium-haltigen Elektrodenenschichten (1) vorgeschlagen, der eine verbesserte mechanische Festigkeit bei guten piezoelektrischen Eigenschaften zeigt. Das Herstellverfahren führt unabhängig von einer B-Platz-Dotierung in der Keramik zu optimalen Korngrößen und optimalen piezoelektrischen Eigenschaften. Es können Vielschicht-Piezoaktoren mit hohen Anwendungstemperaturen bis 150 °C erhalten werden.</p>		



***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EZ	Estland						

**Beschreibung****Monolithischer Vielschicht-Piezoaktor und Verfahren zur Herstellung**

5

Piezoaktoren bestehen üblicherweise aus mehreren in einem Stapel angeordneten Piezoelementen. Jedes dieser Elemente wiederum besteht aus einer Piezokeramikschicht, die beiderseits mit metallischen Elektroden versehen ist. Wird an diese Elektroden eine Spannung angelegt, so reagiert die Piezokeramikschicht mit einer Gitterverzerrung, die entlang einer Hauptachse zu einer nutzbaren Längenausdehnung führt. Da diese wiederum weniger als zwei Promille der Schichtdicke entlang der Hauptachse beträgt, muß zur Erzielung einer gewünschten absoluten Längenausdehnung eine entsprechend höhere Schichtdicke aktiver Piezokeramik bereitgestellt werden. Mit zunehmender Schichtdicke der Piezokeramikschicht innerhalb eines Piezoelementes steigt jedoch auch die zum Ansprechen des Piezoelementes erforderliche Spannung. Um diese in handhabbaren Grenzen zu erhalten, liegen die Dicken von Piezoeinzelementen in Mehrschichtaktoren üblicherweise zwischen 20 und 200 µm. Ein Piezoaktor muß für eine gewünschte Längenausdehnung daher eine entsprechende Anzahl an Einzelementen bzw. -schichten aufweisen.

25

Bekannte Piezoaktoren in Vielschichtbauweise bestehen daher aus bis zu einigen hundert Einzelschichten. Diese können zu einem Stapel angeordnet und beispielsweise verklebt werden. Aus der US-5 438 232 ist ein Verfahren zum Herstellen von Mehrschichtaktoren durch Verkleben von Einzelaktoren mit Hilfe eines Harzes bekannt. Ein solcher geklebter Stapel zeigt jedoch für viele Anwendung eine zu geringe Steifigkeit, insbesondere wenn mit dem Piezoaktor hohe Kräfte übertragen werden müssen. Ausreichend hohe Steifigkeiten besitzen Piezoaktoren in monolithischer Vielschichtbauweise. Zu deren Herstellung werden Piezokeramikgrünfolien alternierend mit Elektrodenmaterial zu einem Stapel angeordnet und gemeinsam

gesintert. Nur so kann ein ausreichend fester Verbund der Einzelschichten im Stapel erzielt werden. Aus einem Artikel von H. Moilanen et al in der Zeitschrift Sensors and Actuators A, 43 (1994) 357 bis 365 ist ein Verfahren zum Herstellen eines Mehrschichtpiezoaktors bekannt, bei dem sowohl die Keramik- als auch die Elektrodenschichten durch alternierendes Übereinanderaufdrucken erzeugt werden. In regelmäßigen Intervallen ist dabei ein Trocknen bzw. ein Vorsintern bei Temperaturen bis 750°C erforderlich.

10

Aus einem Artikel von S. Takahashi et al in Ferroelectrics, 1983, Vol. 90. Seiten 181 bis 190, ist ein Verfahren zum Herstellen eines Mehrschichtaktors bekannt, der durch Übereinanderstapeln und Laminieren von mit Elektrodenschichten bedruckten keramischen Grünfolien und abschließendes Sintern des Staps erhalten wird.

Bei der Herstellung monolithischer Vielschichtpiezoaktoren müssen bei der Einstellung der Verfahrensbedingungen insbesondere beim Sinterprozeß die Materialeigenschaften sowohl der Piezokeramik als auch des Elektrodenmaterials berücksichtigt werden. Probleme bereitet beispielsweise die optimale Sintertemperatur für Piezokeramik, die zur Erzielung optimaler Korngrößen und damit optimaler piezoelektrischer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Piezokeramik bei über 1250°C liegen kann. Bei einer solch hohen Sintertemperatur lässt sich nur Platin als Elektrodenmaterial verwenden. Dieses zeigt eine schwache Wechselwirkung mit der Keramik und lässt sich mit den meisten Piezokeramikmaterialien zusammen verwenden. Nachteilig sind jedoch die hohen Materialkosten für Platin, sowie die begrenzte Festigkeit an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Piezokeramik.

Verwendet man als Elektrodenmaterial das kostengünstige und bei Vielschichtkondensatoren übliche Ag/Pd, so ist die Sintertemperatur durch den Schmelzpunkt der Legierung begrenzt, der beispielsweise (bei Ag/Pd 70/30) unter 1130°C liegen

kann. Damit ist man auf Piezokeramikmaterialien beschränkt, deren optimale Sintertemperatur maximal beim Schmelzpunkt der Legierung liegt. Solche Piezokeramiken enthalten zur Herabsetzung der optimalen Sintertemperatur B-Platz Dotierungen von typisch 20 bis 50 Prozent zum Bleizirkonattitanat (PZT)-Grundmaterial. Als Nachteil muß bei diesen Keramiken eine erniedrigte Curietemperatur in Kauf genommen werden, die die maximale Anwendungstemperatur des Piezoaktors begrenzt. Außerdem zeigt sich auch bei dieser Materialkombination eine begrenzte Festigkeit im Stapel an der Grenzfläche Piezokeramik/Elektrode.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Herstellverfahren für einen Piezoaktor in monolithischer Vielschichtbauweise anzugeben, welcher nicht auf Piezokeramikmaterial mit niedriger Curie- und Anwendungstemperatur begrenzt ist, welcher trotzdem gute piezoelektrische Eigenschaften zeigt und welcher außerdem eine hohe mechanische Verbundfestigkeit besitzt.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren nach Anspruch 1 gelöst. Besondere Ausgestaltungen der Erfindung sind weiteren Ansprüchen zu entnehmen.

25 Mit der Erfindung wird erstmals ein Piezoaktor hergestellt, der unabhängig von einer gegebenenfalls vorhandenen Dotierung auf einem B-Platz mit einer Silber/Palladium-haltigen Elektrodenschicht optimale Korngrößen in den Piezokeramiksichten aufweist. Die Piezoaktoren besitzen die optimalen Werte, die man von einer unter optimalen Bedingungen und getrennt von der Elektrodenschicht gesinterten Piezokeramiksicht der gleichen Zusammensetzung kennt und erwartet. Dabei weist der Piezoaktor eine monolithische Bauweise auf, bei der Piezokeramikgrünfolien und Elektrodenschichten gemeinsam gesintert 30 wurden und daher eine hohe Festigkeit in der Verbindung zwischen Elektrodenschicht und Keramiksicht aufweisen. Die zum Beispiel aus einer Silber/Palladium-Legierung bestehende

Elektrodenschicht bleibt beim Sinterprozeß unversehrt, da dieser unterhalb der Schmelztemperatur des Elektrodenmaterials durchgeführt werden kann. Überraschend ist insbesondere, daß auf diese Weise auch ein Piezoaktor erhalten werden kann, 5 der eine niedrige oder ganz fehlende B-Platzdotierung, kostengünstige Silber/Palladium-Elektrodenschichten, hohe Korngrößen und gute piezoelektrische Eigenschaften der Piezokeramikschichten bei gleichzeitiger hoher Verbundfestigkeit der Einzelschichten im Stapel miteinander vereint. Auf diese Weise können insbesondere auch Piezoaktoren erhalten werden, die 10 eine hohe Curietemperatur besitzen, was einen Einsatz des Piezoaktors bei höheren Einsatztemperaturen ermöglicht. Dies war bisher nicht bekannt, da Piezokeramiken mit hohen Curie-Temperaturen höhere Sintertemperaturen erfordern, als mit dem 15 niedrigen Schmelzpunkt der verwendeten Elektrodenschichten bislang möglich waren. Nicht optimale Sinterbedingungen bei zu niedriger Sintertemperatur behindern aber das Kornwachstum und ergeben Piezokeramiken mit schlechten piezoelektrischen Eigenschaften. Gute piezoelektrische Eigenschaften dagegen werden erhalten, wenn wie beim erfindungsgemäßen Piezoaktor 20 die Korngrößen der Piezokeramikschichten im gleichen Bereich von 2 bis 10 µm liegen, wie er bei der Sinterung der Keramik allein, das heißt ohne Elektroden, mit höherer optimaler Sintertemperatur erreicht wird.

25

Zur ebenfalls erfindungsgemäßen Herstellung des Piezoaktors wird von einem bekannten Verfahren zum Herstellen monolithischer Mehrschichtbauelemente ausgegangen, bei dem mit Elektrodenmaterial versehene Piezokeramik-Grünfolien alternierend 30 übereinander gestapelt und anschließend zusammengesintert werden. Erfindungsgemäß wird von einem Piezokeramikpulver des Typs Bleizirkonattitanat (PZT) ausgegangen, welches eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist. Zusätzlich zu dieser stöchiometrischen Zusammensetzung wird ein geringer Anteil eines heterovalenten A-Platz Dotierstoffs in Höhe von 1 35 bis 5 Mol-Prozent sowie ein weiterer Überschuß von zusätzlichen 1 bis 5 Mol-Prozent Bleioxid zugegeben. Außerdem wird

ein Silber- und Palladium-haltiges Elektrodenmaterial verwendet. Der Stapel wird anschließend laminiert und unter kontrollierten Bedingungen in oxidierender Atmosphäre gesintert, wobei die Sintertemperatur maximal den Schmelzpunkt des Silber- und Palladium-haltigen Elektrodenmaterials erreichen darf. Die Sinterung wird so durchgeführt, daß stöchiometrisch überschüssiges Bleioxid abdampft und daß außerdem Silber aus den Elektrodenschichten in die Piezokeramikschichten eindiffundiert, wobei eine stöchiometrische Piezokeramikzusammensetzung erhalten wird.

Die Erfindung geht auf die überraschende Erkenntnis zurück, daß eine überstöchiometrische A-Platz-Dotierung, beispielsweise durch ein höherwertiges Selten-Erden-Metall, während des Sinterverfahrens durch Eindiffusion von Silber aus den Elektrodenschichten ausgeglichen werden kann. Voraussetzung dafür ist jedoch, daß dabei gleichzeitig ein stöchiometrischer Überschuß an Bleioxid vorliegt. Als Erklärung dafür wird vermutet, daß überschüssiges Bleioxid während des Sinterprozesses flüssige Phasen innerhalb des sich ausbildenden Piezokeramikgefüges erzeugt, die die Eindiffusion von Silber unterstützen. Überraschend ist ferner, daß der Diffusionsprozeß des Silbers quasi selbstregulierend ist. Triebkraft für den Diffusionsprozeß ist die heterovalente Fehlbesetzung der A-Plätze im PZT-Kristallgitter, die durch das einwertige Silber ausgeglichen werden. Bei Erreichen einer stöchiometrischen Zusammensetzung entfällt die Triebkraft, so daß weitere Eindiffusion von Silber unterbleibt. Überraschend an dem Verfahren ist weiterhin, daß trotz einer maximalen Sintertemperatur von beispielsweise 1130°C für eine 70/30 Silber/Palladium-Legierung hohe Korngrößen in der Piezokeramik erhalten werden. Es wird vermutet, daß der Einbau des Silbers in die Piezokeramik das Kornwachstum unterstützt. Trotz einer um 150 bis 200° erniedrigten Sintertemperatur werden solch hohe Korngrößen und gute piezoelektrische Werte erzielt, wie in einem bei optimalen Bedingungen und ohne Elektroden gesinterten Bauteil, bei dem entsprechend höhere Sintertemperaturen

ren gewählt werden können. Auch das Erreichen einer optimalen Dichte von zumindest 96 Prozent wird zu niederen Temperaturen hin verschoben.

- 5 Durch den in Piezokeramikpulver eingestellten Bleioxidüberschuß wird ein weiteres vorteilhaftes Ergebnis erzielt. An der Grenzfläche Piezokeramik/Elektrodenschicht bildet sich durch Eindiffusion von Palladium eine Pd-Pb-O-haltige Phase aus, die nach der Sinterung im Grenzflächenbereich in Korngrenzzwickeln nachgewiesen werden kann. Es wird vermutet, daß diese Phasen für die festgestellte verbesserte Haftung zwischen Keramik- und Elektrodenschichten im Stapel verantwortlich sind.
- 10
- 15 In vorteilhafter Weise wird die Sinterung in oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Ist die maximale Sintertemperatur erreicht, wird eine Haltephase bei dieser maximalen Temperatur von 30 bis 120 Minuten eingehalten.
- 20 Vorzugsweise werden unabhängig voneinander sowohl der Bleiüberschuß als auch die überschüssige A-Platz-Dotierung auf 1 bis 3 Mol-Prozent eingestellt. Zur A-Platz-Dotierung wird eine Seltene Erde ausgewählt, vorzugsweise Lanthan oder Neodym.
- 25 Im folgenden wird die Erfindung anhand von zwei Ausführungsbeispielen und den dazugehörigen drei Figuren näher erläutert.

30 Figur 1 zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen alternierenden Piezokeramik/Elektrodenstapel nach der Sinterung,

35 Figur 2 zeigt eine Meßkurve für den Silbergehalt einer Piezokeramikschicht über die Schichtdicke nach der Sinterung.

Figur 3 zeigt ausschnittsweise einen Bereich in der Nähe der Elektrodenschicht/Piezokeramiksichtgrenzfläche nach der Sinterung.

- 5 1. Herstellung eines Piezoaktors aus einer Piezokeramik mit hoher Curietemperatur von 330°C.

Es wird ein Piezokeramikpulver vorbereitet, welches eine nominale Zusammensetzung  $Pb_{0,98} Nd_{0,02} (Zr_{0,54} Ti_{0,46}) O_{3,01}$

- 10 aufweist. Die möglichst homogen gemischten Ausgangsmaterialien können nach bekannten Verfahren hergestellt werden und beispielsweise nach dem Mixed Oxide-Verfahren oder auf chemischen Routen dargestellt werden, beispielsweise nach dem Sol-Gel-Verfahren, dem Citrat-Verfahren, dem Oxalat-Verfahren  
15 oder über sonstige metallorganische Vorläuferverbindungen.

Während für das Mixed Oxide-Verfahren sämtliche für die Keramik vorgesehenen Kationen in Form ihrer Oxide miteinander vermischt und anschließend in PZT überführt werden, gehen andere Herstellungsverfahren von gemischten Lösungen metallorganischer Verbindungen der gewünschten Kationen aus. Durch Fällung aus Lösung oder durch allmähliches Eindicken im sogenannten Sol-Gel-Verfahren wird eine äußerst homogene Verteilung der Kationen im späteren Feststoff erzielt.  
20

- 25 Nach der Calzinierung wird erneut gemahlen, homogenisiert und anschließend mit einem organischen Binder vermischt. Mit dem so erhaltenen Schlicker werden anschließend Grünfolien gezogen oder gegossen. Nach Trocknen der Grünfolien werden diese mit Elektrodenmaterial versehen, beispielsweise mit einer Paste bedruckt, die Partikel einer Silber/Palladium-Legierung (70/30 Masseverhältnis) in einem Binder bei insgesamt druckbarer Konsistenz enthält.  
30

35 Die Piezokeramik-Grünfolien werden in einer Dicke hergestellt, die unter Berücksichtigung eines linearen Schwunds bei der Sinterung von typischerweise 15 Prozent eine Piezokeramikdicke von 20 bis 200  $\mu\text{m}$  ergibt. Für die Elektroden-

schicht wird soviel Elektrodenmaterial aufgedruckt, daß sich nach der Sinterung eine ca. 2 bis 3 µm dicke Elektroden- schicht ergibt. Bei einem kleinen Schichtdickenverhältnis Elektrodenschicht/Piezokeramikschicht muß entsprechend mehr 5 Elektrodenmaterial aufgedruckt werden, damit der zu einem Elektrodenmaterialverlust führende Prozeß der Silbereindiffu- sion kompensiert werden kann. Die Elektrodenschicht kann da- bei ganzflächig oder in einem beliebigen jedoch möglichst feinen Raster aufgedruckt werden.

10 Die mit Elektrodenmaterial bedruckten Piezokeramik-Grünfolien werden anschließend übereinander gestapelt, wobei sich eine alternierende Anordnung von Piezokeramikschicht und Elektro- denschicht ergibt. Durch einen Laminierprozeß unter Druck und 15 erhöhter Temperatur wird der Stapel vorverdichtet und zeigt danach bereits ausreichend Zusammenhalt, so daß er als Stapel gehandhabt werden kann. In diesem Stadium ist es auch mög- lich, einen Stapel größerer Grundfläche nach dem Laminieren 20 in mehrere identische Stapel kleinerer Grundfläche aufzutei- len, beispielsweise durch Schneiden oder Stanzen. Mehrere solcher Teilstapel können wiederum zu einem größeren Stapel vereinigt werden. Die Gesamtanzahl der für den späteren Pie- zoaktor erforderlichen Schichten richtet sich nach der Höhe 25 der Auslenkung, die durch Anlegen einer Spannung mit dem Piezoaktor erzielt werden soll. Da ein einzelnes Piezoelement um typisch 1 bis 2 Promille seiner Dicke ausgelenkt werden kann, läßt sich die erforderliche Anzahl der Einzelschichten für einen gewünschten Gesamthub ganz einfach über die Gesamt- schichtdicke der Piezokeramikschichten (nach dem Sintern) er- 30 rechnen. Für eine gewünschte Anwendung mit 20 µm Hub sind beispielsweise ca. 150 Piezokeramikeinzelschichten von ca. 100 µm Dicke ausreichend.

Nach dem Laminieren des oder der Stapel wird in oxidierender 35 Atmosphäre bei 1130°C gesintert. Diese maximale Temperatur wird für ca. 1 Stunde gehalten und danach langsam abgekühlt.

Figur 1: Es wird ein Piezoaktor erhalten, der eine hohe mechanische Verbundfestigkeit und daher eine hohe mechanische Belastbarkeit aufweist. Wie sich anhand von Querschliffen durch den Stapel zeigen läßt, sind die Elektrodenschichten 1  
5 in sich weitgehend zusammenhängend. Es wird daher ein hoher Flächendeckungsgrad erzielt, der ein homogenes elektrisches Feld beim Anlegen einer Spannung ermöglicht. Die Piezokeramikschichten 2 weisen hohe Korngrößen von 2 µm bis 10 µm µm auf. Eine Analyse der Piezokeramik ergibt folgende Zusammensetzung: Pb<sub>0,96</sub> Ag 0,02 Nd<sub>0,02</sub> (Zr<sub>0,54</sub> Ti<sub>0,46</sub>) O<sub>3</sub>. Die Zusammensetzung ist nicht nur stöchiometrisch sondern auch über die gesamte Piezokeramikschicht homogen. Dies läßt sich insbesondere an einer Messung der Silberkonzentration mittels Mikroanalyse nachweisen.

15

Figur 2 zeigt das Profil des Silbergehalts in Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche Piezokeramikschicht/Elektroden- schicht. Es zeigt sich, daß die Silberkonzentration über die gesamte Schichtdicke äußerst homogen ist.

20

Figur 3 zeigt in vergrößerter schematischer Querschnittsdarstellung den Grenzflächenbereich Elektrodenschicht/Piezokeramikschicht. Gut zu erkennen ist die Körnung 3 der Piezokeramikschicht. Die Korngrenzzwickel 4 an der Grenzfläche zur  
25 Elektrodenschicht 1, also die geometrisch durch die Form der Keramikkörper vorgegebenen Zwischenräume weisen eine Phase auf, in der sich Palladium, Blei und Sauerstoff nachweisen läßt. Diese Phase kann bis zu einer Entfernung von 50 nm bis zu einigen µm von der Grenzfläche zur Elektrodenschicht nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß die Elektroden- schicht 1 mit Hilfe dieser Phase mit der Piezokeramikschicht 2 verzahnt und zu deren erfindungsgemäß erhöhter Festigkeit beiträgt. Tiefer innerhalb der Piezokeramikschicht oder etwa in den Piezokeramikkörpern 3 kann kein Palladium nachgewiesen  
30 werden.  
35

10

Der Piezoaktor dieser Zusammensetzung ist für Anwendungstemperaturen bis ca. 150° C geeignet.

Herstellung einer Piezokeramikschicht mit niedriger Curietemperatur von 170°C.

Es wird ein Piezokeramikpulver der nominalen Zusammensetzung  $Pb_{0,99} La_{0,01} \{Zr_{0,30} Ti_{0,36} (Ni_{1/3} Nb_{2/3})_{0,34}\}_{O_3,005}$  nach bekannten Methoden hergestellt. Entsprechend dem ersten Ausführungsbeispiel werden daraus Grünfolien bereitet, mit Elektrodenmaterial versehen, zu den entsprechenden Stapeln geschichtet, laminiert und bei gleichen Bedingungen gesintert. Es wird ein Piezoaktor von hoher Festigkeit erhalten, für den eine Curietemperatur von 170°C bestimmt wird. Damit kann dieser Aktor in einem Temperaturbereich bis maximal ca. 80°C verwendet werden. Die Piezokeramikschichten 2 weisen nach der Sinterung die folgende stöchiometrische Zusammensetzung auf:  $Pb_{0,98} Ag_{0,01} La_{0,01} \{Zr_{0,30} Ti_{0,36} (Ni_{1/3} Nb_{2/3})_{0,34}\}_{O_3}$ .

Diese Piezokeramik bzw. der daraus hergestellte Piezoaktor in Mehrschichtbauweise besitzt, wie aus der Formel erkenntlich, eine komplexe Dotierung für den B-Platz. Dadurch wird eine Piezokeramik mit verbesserten piezoelektrischen Eigenschaften erhalten, die insbesondere eine erhöhte relative Auslenkung zeigt.

Zu diesen an sich bekannten Eigenschaftsverbesserungen kommt als erfindungsgemäße Eigenschaft hinzu, daß sich auch hier eine verbesserte Festigkeit im Verbund des Piezoaktors zeigt. Auch diese Keramikzusammensetzung ist nach dem Sintern stöchiometrisch, da die überschüssige (La)-Dotierung während des Sinterns durch Eindiffusion von Silber ausgeglichen wird, und überschüssiges Bleioxid durch Verdampfen aus der Keramik entweicht. Auch hier ergibt sich ein gleichmäßiger Silbergehalt über die Keramikschicht, während Palladium wiederum nur in grenzflächennahen Bereichen in Form der bereits beim er-

sten Ausführungsbeispiel genannten Pd-Pb-O-haltigen Phasen in den Korngrenzzwickeln 4 nachgewiesen werden kann.

Mit der Erfindung ist es möglich, einen monolithischen Piezoelement 5 in Vielschichtbauweise darzustellen, der gegenüber bekannten Piezoaktoren eine verbesserte Verbundfestigkeit zeigt, der mit kostengünstigeren Silber/Palladium-haltigen Elektrodenschichten erzeugt werden kann und der völlig unabhängig von einer gegebenenfalls vorhandenen B-Platz-Dotierung 10 auch unterhalb einer an sich optimalen Sintertemperatur zu einer hochwertigen Keramik mit guten piezoelektrischen Eigenschaften gesintert werden kann. Damit ist es insbesondere möglich, Vielschichtaktoren mit Anwendungstemperaturen bis 150 °C, hoher mechanischer Belastbarkeit und hoher Zuverlässigkeit 15 auch im dynamischen Betrieb herzustellen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Piezoaktors in monolithischer Vielschichtbauweise,
  - 5 - bei dem zur Herstellung von Piezokeramik-Grünfolien von einem stöchiometrischen Piezokeramikpulver vom Typ PZT ausgegangen wird, zu dem ein stöchiometrischer Überschuß eines heterovalenten Seltenerdmetalls bis zu einem Gesamtgehalt von 1 bis 5 mol% und ein stöchiometrischer Überschuß von  
10 zusätzlichen 1-5 mol% an Bleioxid zugegeben wird
  - bei dem auf die Grünfolien Elektrodenschichten aus einer silber- und palladiumhaltigen Paste aufgebracht werden
  - bei dem die Grünfolien so übereinander gestapelt und anschließend laminiert werden, daß sich im Stapel eine alternierende Abfolge von Grünfolien und Elektrodenschichten ergibt,
  - bei dem der laminierte Stapel unter kontrollierten Sinterbedingungen so gesintert wird, daß überschüssiges Bleioxid abdampft und die überstöchiometrische Seltenerd-Dotierung  
20 durch Eindiffusion von Silber aus den Elektrodenschichten kompensiert wird,
  - bei dem die Sinterung bei einer maximalen Temperatur von 1130°C in oxidierender Atmosphäre durchgeführt wird,
  - bei dem während der Sinterung eine Haltephase bei der maximalen Temperatur von 30 bis 120 Minuten eingehalten wird,  
25 - wobei stöchiometrische Piezokeramiksichten (2) mit homogener Silber-Dotierung erhalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
  - 30 bei dem der PbO Überschuß auf 1 bis 3 mol% eingestellt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,  
bei dem für eine gewünschte Dicke der Elektrodenschichten (1)  
35 von 2-4 µm (nach dem Sintern) beim Aufbringen der Elektroden-  
schichten eine höhere Schichtdicke als Schichtdickenverhältnis gewählt wird, die den späteren Schichtdickenverlust durch das Eindiffusion von Silber in die Piezokeramiksicht aus-

gleicht, und wobei der Schichtdickenverhältnis proportional zum Schichtdickenverhältnis Piezokeramikschicht/Elektrode und zum Dotierstoffgehalt des Seltenerdmetalls bestimmt wird.

- 5    4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
      bei dem als Seltenerdmetall La oder Nd im stöchiometrischen  
      Überschuß zum Piezokeramikpulver zugegeben wird.
- 10    5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
      10 bei dem ein Piezokeramikpulver eingesetzt wird, das eine kom-  
          plexe B-Platzdotierung besitzt.

1/1

FIG 1

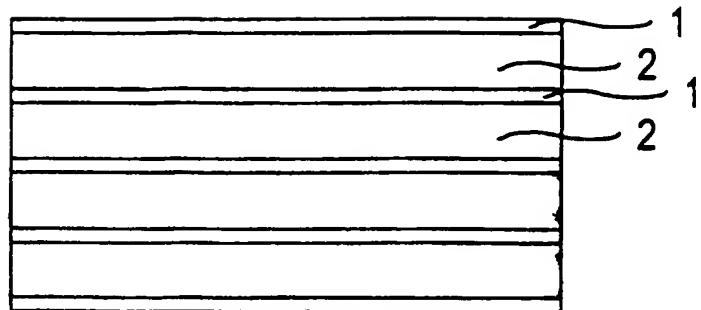


FIG 2

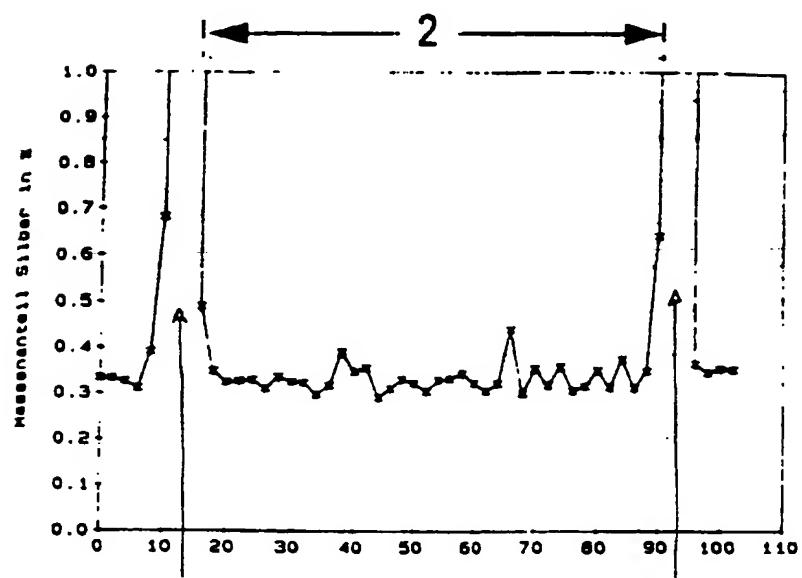
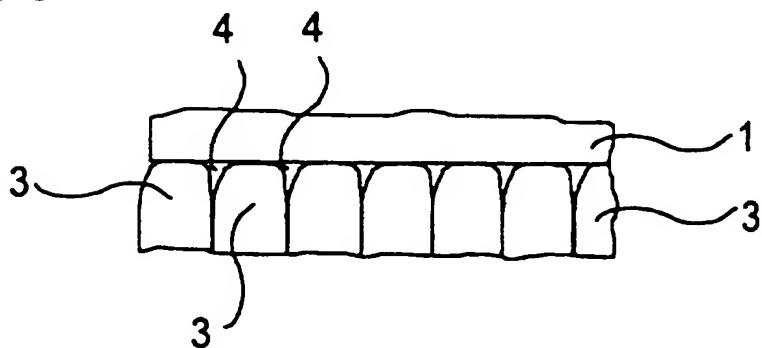


FIG 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte      Int'l Application No  
PCT/DE 97/00463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 H01L41/24 H01L41/083 C04B35/472

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 17420 A (AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP) 15 October 1992 see abstract see page 5, paragraph 3 - page 6, paragraph 3 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 285 (E-642), 4 August 1988 & JP 63 062280 A (TOYOTA MOTOR CORP), 18 March 1988, see abstract ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 018 (E-873), 16 January 1990 & JP 01 260870 A (TORAY IND INC), 18 October 1989, see abstract -----	4

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search  15 July 1997	Date of mailing of the international search report  30-07-1997
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Pelsers, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/DE 97/00463

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9217420 A	15-10-92	EP 0705228 A JP 6506184 T US 5318725 A	10-04-96 14-07-94 07-06-94

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interne Aktenzeichen  
PCT/DE 97/00463

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01L41/24 H01L41/083 C04B35/472

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01L C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 17420 A (AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP) 15.Oktober 1992 siehe Zusammenfassung siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz 3 ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 285 (E-642), 4.August 1988 & JP 63 062280 A (TOYOTA MOTOR CORP), 18.März 1988, siehe Zusammenfassung ---	1
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 018 (E-873), 16.Januar 1990 & JP 01 260870 A (TORAY IND INC), 18.Oktober 1989, siehe Zusammenfassung -----	4

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siche Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundehgenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfundenen Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfundenen Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15.Juli 1997	30-07-1997
Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Pelsers, L

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte	nales Aktenzeichen
PCT/DE 97/00463	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9217420 A	15-10-92	EP 0705228 A JP 6506184 T US 5318725 A	10-04-96 14-07-94 07-06-94